



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 008 949 A1** 2006.09.14

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 008 949.6**

(22) Anmeldetag: **26.02.2005**

(43) Offenlegungstag: **14.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **A01N 25/02** (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE

(72) Erfinder:

Davies, Lorna Elizabeth, Dr., 40489 Düsseldorf, DE; Thielert, Wolfgang, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 51519 Odenthal, DE; Thomzik, Jürgen, Dipl.-Biol. Dr., 40764 Langenfeld, DE; Hungenberg, Heike, Dipl.-Biol., 40764 Langenfeld, DE; Baur, Peter, Prof. Dr., 86938 Schondorf, DE; Giebner, Roland, 40789 Monheim, DE; Jörges, Karin, 51519 Odenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Agrochemische Formulierung zur Verbesserung der Wirkung und Pflanzenverträglichkeit von Pflanzenschutzwirkstoffen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue agrochemische Formulierungen für die Behandlung von Pflanzen, welche als Cosolvens Propylencarbonat und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Behandlung von Pflanzen und/oder deren Lebensraum und zur Erhöhung der Wirksamkeit von Pflanzenschutzwirkstoffen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue agrochemische Formulierungen für die Behandlung von Pflanzen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Behandlung von Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

Stand der Technik

[0002] Es sind bereits agrochemische Formulierungen bekannt, die einen gegebenen Pflanzenschutzwirkstoff in Form eines Wasserlöslichen Konzentrats („Soluble Concentrate“) zur Verfügung stellen, so z.B. Confidor® SL 200. Diese so genannten SL-Formulierungen enthalten z.B. Emulgatoren und/oder Dispergiermittel, Lösungsmittel und zusätzlich das Cosolvens N-Methylpyrrolidone (NMP). Die Wirksamkeit dieser agrochemischen Wirkstoffformulierungen ist im Allgemeinen sehr gut.

Aufgabenstellung

[0003] Im Rahmen der Suche nach neuen agrochemischen Hilfsmitteln, die die Umwelteigenschaften solcher Formulierungen verbessern, wurden Alternativen zum Lösungsmittel NMP (N-Methyl Pyrrolidone) untersucht. Die Qualität der Formulierungen soll durch den Ersatz des NMP jedoch nicht beeinträchtigt werden. So soll weiterhin eine möglichst geringe Menge des Pflanzenschutzwirkstoffes selbst ausgebracht werden können, und die Wirkung des Pflanzenschutzmittels soll nicht vermindert sein. Gleichzeitig soll die gute Anwendbarkeit der Formulierungen auf dem Feld z.B. mittels üblicher Maschinen gewährleistet bleiben.

[0004] Es wurden nun neue agrochemische SL-Formulierungen hergestellt, die eine deutlich verbesserte Aufnahme des formulierten Wirkstoffs bzw. der formulierten Wirkstoffkombinationen über das Blatt ermöglichen und eine in der Folge deutlich verbesserte biologische Wirkung zeigen.

[0005] Diese erfindungsgemäßen NMP-freien Formulierungen enthalten neben dem bzw. den jeweiligen Pflanzenschutzwirkstoffen vorzugsweise zumindest einen Emulgator, gegebenenfalls zumindest ein Dispergiermittel, zumindest ein Lösemittel und, anstelle des Cosolvens NMP, Propylencarbonat.

[0006] Die Konzentration der einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden.

[0007] So liegt der Gehalt an Pflanzenschutzwirkstoff bzw. Pflanzenschutzwirkstoffkombination zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 25 Gew.-%, der Gehalt an Emulgator zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, der Gehalt an Dispergiermittel im Allgemeinen zwischen 0 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 2 Gew.-%, der Gehalt an Lösemittel im Allgemeinen zwischen 30 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 50 und 70 Gew.-%, und der Gehalt an Propylencarbonat im Allgemeinen zwischen 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-%. Die Summe der einzelnen Komponenten und möglicher weiterer Bestandteile der Formulierung summieren sich immer auf 100%.

[0008] Die Komponenten der erfindungsgemäßen Formulierung sind im Allgemeinen zumindest in den folgenden Mengen und Formen enthalten (soweit nicht anders angegeben, handelt es sich bei allen Angaben um Gewichtsprozent):

- a) Pflanzenschutzwirkstoff 0,1–40 Gew.-%
- b) Emulgator: 0,5–30 Gew.-%
- c) Dispergiermittel: 0–10 Gew.-%
- d) Lösungsmittel: 30–90 Gew.-%
- e) Propylencarbonat: 10–50 Gew.-%.

[0009] Die einzelnen für eine Formulierung von Pflanzenschutzwirkstoffen zu verwendenden Bestandteile sind dem Fachmann im Allgemeinen bekannt und sind kommerziell erhältlich.

[0010] Die erfindungsgemäße Formulierung eignet sich besonders gut zur Formulierung von insektiziden Wirkstoffen.

[0011] Die erfindungsgemäße Formulierung eignet sich insbesondere zur Formulierung von Wirkstoffen aus der Klasse der Neonicotinoide, wie z.B. der Wirkstoffe Imidacloprid (CAS RN 138261-41-3), Clothianidin (CAS

RN 210880-92-5), Thiacloprid (CAS RN 111988-49-9), Thiamethoxam (CAS RN 153719-23-4), Nitenpyram (CAS RN 150824-47-8), Acetamiprid (CAS RN 135410-20-7) oder Dinotefuran (CAS RN 165252-70-0). Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich in gleicher, bevorzugter Weise zur Formulierung von Kombinationen der vorstehend genannten Wirkstoffe Imidacloprid, Clothianidin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Nitenpyram, Acetamiprid, und Dinotefuran mit weiteren Wirkstoffen, wie z.B. weiteren Insektiziden, Fungiziden, die Pflanzenverträglichkeit verbessernden Wirkstoffen („Safenern“) oder wachstumsfördernden Substanzen etc., sowie von Kombinationen von zwei oder mehr der genannten Neonicotinoide untereinander, wie z.B. der Kombination Imidacloprid und Clothianidin.

[0012] Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich insbesondere gut zur Formulierung des Wirkstoffs Imidacloprid. Imidacloprid (CAS RN 138261-41-3) ist bekannt aus EP A1 0 192 060. Imidacloprid ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ein besonders bevorzugter Wirkstoff hervorzuheben, der mit der erfindungsgemäßen Formulierung, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Pflanzenschutzwirkstoffen, insbesondere vorteilhaft zubereitet werden kann.

[0013] Als Emulgatoren kommen alle üblichen nichtionogenen, anionischen, kationischen und zwitterionischen Stoffe mit oberflächenaktiven Eigenschaften in Frage, die üblicherweise in agrochemischen Mitteln eingesetzt werden. Zu diesen Stoffen gehören Umsetzungsprodukte von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettalkoholen, Fettaminen, Alkylphenolen oder Alkylarylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid, sowie deren Schwefelsäureester, Phosphorsäure-mono-ester und Phosphorsäure-di-ester, ferner Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Propylenoxid, weiterhin Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfate, Tetra-alkyl-ammoniumhalogenide, Trialkylaryl-ammoniumhalogenide und Alkylamin-sulfonate. Die Emulgatoren können einzeln oder auch in Mischung eingesetzt werden. Vorzugsweise genannt seien Umsetzungsprodukte von Rizinusöl mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:20 bis 1:60, Umsetzungsprodukte von C₆-C₂₀-Alkoholen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:5 bis 1:50, Umsetzungsprodukte von Fettaminen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:2 bis 1:25, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Phenol mit 2 bis 3 Mol Styrol und 10 bis 50 Mol Ethylenoxid, Umsetzungsprodukte von C₈-C₁₂-Alkylphenolen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:5 bis 1:30, Alkylglykoside, C₈-C₁₆-Alkylbenzol-sulfonsäuresalze, wie z.B. Calcium-, Monoethanolammonium-, Di-ethanolammonium- und Tri-ethanolammonium-Salze.

[0014] Als Beispiele für nicht-ionische Emulgatoren seien die unter den Bezeichnungen Sapogenat T180(= tri-sec-butylphenol ethoxylate, Fa Clariant), Alkamuls OR36 (= castor oil ethoxylate, Fa Rhodia) und Emulso-gen TS54 (= Tristyryl phenol ethoxylate, Clariant) bekannten Produkte genannt. Diese Tristyryl-phenyl-ethoxy-late (Emulsogen TS540) werden bevorzugt in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzt. Als Bei-spiele für anionische Emulgatoren seien das unter der Bezeichnung Baykanol SL (= Kondensationsprodukt von sulfoniertem Ditolyether mit Formaldehyd) im Handel befindliche Produkt der Bayer AG genannt sowie phosphatierte oder sulfatierte Tristyryl-phenol-ethoxylate, wobei Soprophor FLK und Soprophor 4D 384 (Fa. Rhodia) speziell genannt seien.

[0015] Als Dispergiermittel, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln vorhanden sein können, kommen alle üblicherweise für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. In den erfindungsgemäßen Formulierungen werden vorzugsweise Copolymere von Polyvinylpyrrolidone und Polyvinylacetat eingesetzt, die in der Regel in einem Verhältnis von 60 zu 40 vorliegen. Ein Beispiel für ein solches Copolymer, das käuflich zu erwerben ist, ist Luviskol VA 64 (BASF). Vinylpyrrolidone-Vinylacetat-Copo-lymere 60:40 sind zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierung besonders geeignet.

[0016] Als Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln vorhanden sein können, kommen alle üblicherweise für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Dimethylsulfoxid, H₃C-SO-CH₃, hat z.B. ausgesprochen gute Lösemitelegenschaften und wird häufig für die Herstellung von SL Formulierungen verwendet, bevorzugt auch in den erfindungsgemäßen Formulierungen.

[0017] Propylencarbonat (CAS Nr. 108-32-7) ist eine klare, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, die unter den meisten Bedingungen stabil und nicht ätzend ist. Als Lösemittel findet Propylencarbonat bereits in verschie-densten Gegenständen Anwendung, so z.B. in Tinten, Farben, Entfernen von Beschichtungen und Anstrichen, Universalreinigern, Materialien zur Entfettung, Metall- und Maschinenreinigern, Teerentferner. Überraschend zeigte sich im Rahmen der vorliegenden Arbeiten, dass Propylencarbonat sich nicht nur als adäquater Ersatz für NMP eignet, sondern überraschenderweise zusätzlich die Blattpenetration eines erfindungsgemäß formu-lierten Wirkstoffs alleine aber auch in Tankmischungen mit für solche Mischungen üblichen Zusätzen verbes-sert. In der vorliegenden Erfindung wird zum ersten Mal gezeigt, dass Propylencarbonat als Basis für hervor-ragend wirksame und leicht anwendbare Formulierungen von Pflanzenschutzmitteln genutzt werden kann.

[0018] Als weitere Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen weitere agrochemische Wirkstoffe sowie Kristallisationsinhibitoren, Netzmittel und auch Wasser in Frage.

[0019] Als agrochemische Wirkstoffe kommen vorzugsweise Substanzen mit insektiziden, akariziden und/oder fungiziden Eigenschaften in Betracht.

[0020] Beispielhaft genannt seien Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, natürliches Pyrethrum, Fenprothrin, Cyfluthrin, β -Cyfluthrin, Methiocarb, Thiodicarb, Aldicarb sowie aus der Gruppe der Ketoenol-Derivate das 3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(1,1-dimethyl-propyl-carbonyloxy)-5-spirocyclohexyl-3-dihydrofuranon-2 und das 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-(2,2-dimethyl-propyl-carbonyloxy)-5-spiro-cyclopentyl-3-dihydrofuranon-2. Als Fungizide kommen vorzugsweise Wirkstoffe aus der Gruppe der Azole, der Strobilurin-Derivate und der Aminosäure-Derivate in Betracht. Beispielhaft genannt seien Tebuconazole, Prothioconazole, Cyproconazole, Trifloxystrobin, Triadimenol, Myclobutanil, Fluoxastrobin, Fluquinconazole, Trifloxystrobin, Azoxystrobin, Kresoxim-methyl, Pyraclostrobin, 3-[1-(2-[4-(2-chlorphenoxy)-5-fluorpyrimid-6-yloxy]-phenyl)-1-(methoximino)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin, Carpropamid und Iprovalicarb.

[0021] Als Kristallisationsinhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln vorhanden sein können, kommen alle üblicherweise für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise genannt seien Co-Polymerisate von Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol, wie zum Beispiel das unter der Bezeichnung Luviskol VA 64 (Fa. BASF) bekannte Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylalkohol-Copolymerisat, weiterhin Alkylcarbonsäure-dimethylamide, wie Decansäure-dimethylamid oder das unter der Bezeichnung Hallcomid® (Fa. Hall Comp.) bekannte C6-12-Alkylcarbonsäure-dimethylamid-Gemische, und außerdem Co-Polymerisate von Ethylendiamin mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wie zum Beispiel das unter der Bezeichnung Synperonic T 304 (Fa. Uniqema) bekannte Produkt.

[0022] Als Netzmittel kommen alle üblichen für derartige Zwecke in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise genannt seien Alkylphenoethoxylate, Dialkylsulfosuccinate, wie Dioctylsulfosuccinat-Natrium, Laurylethersulfate und Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester.

[0023] Im Allgemeinen geht man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen so vor, dass man die flüssigen Komponenten der Formulierung in beliebiger Reihenfolge unter Rühren bei Raumtemperatur miteinander vermischt. Feste Komponenten können in der erhaltenen Mischung gelöst werden (siehe auch Bsp. 1).

[0024] Vorzugsweise stellt man die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen her, indem man

- a) den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffe im Lösungsmittel bzw. in der Lösungsmittel-Cosolvens-Mischung löst,
- b) den Emulgator und das Dispergiermittel unter Rühren zugibt, und
- c) die Komponenten so lange miteinander verrührt, bis sich eine klare, homogene Lösung gebildet hat.

[0025] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel kommen übliche Geräte in Betracht, die zur Zubereitung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

[0026] Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweils enthaltenen Wirkstoffen und nach deren Konzentration in den Formulierungen.

[0027] Es wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen sehr gut zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe auf Pflanzen, umfassend Keimlinge, Blätter, Blüten, Stengel/Stamm und den Lebensraum von Pflanzen, also den Boden, eignen.

[0028] Die erfindungsgemäßen Formulierungen zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass durch den Einsatz von Propylencarbonat die biologische Wirksamkeit einer Wirkstoffformulierung deutlich erhöht wird (siehe Beispiele 2 bis 5).

[0029] Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten vorzugsweise als Wirkstoff ein Insektizid aus der Klasse der Neonicotinoide, insbesondere bevorzugt Imidacloprid, sowie Propylencarbonat und die vorstehend genannten Zusatzstoffe.

[0030] Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen zur Behandlung von Baumwolle, Citrusfrüchten, Tomaten, Gurken, Zucchini, Auberginen, Melonen, Kohlarten, Kartoffel, Raps, Kernobst,

Steinobst, Beerenobst, Reben, Tabak, Mais, Soja, Zuckerrohr, Zierpflanzen sowie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale verwenden, ferner für Reis, Mais, Raps, Erbsen, Ackerbohnen, Baumwolle, Sonnenblumen und Rüben oder auch von Gemüse verschiedenster Art. Dazu gehören unter anderem Artischocken, Auberginen, Blumenkohl, Broccoli, grüne Bohnen, Erbsen, Fenchel, Chicorée, Gurken, Kohlrabi, Kopfsalat, Kresse, Lauchgemüse, Mangold, Möhren, Paprika, Rhabarber, Rote Beete, Rotkohl, Rosenkohl, Sellerie, Rüben, Tomaten, Wirsing, Kastanien, Schnittbohnen, Schwarzwurzeln, Spargel, Speiserüben, Spinat, Weißkohl, Wirsing, Zwiebeln, Zucchini.

[0031] Die Formulierungen können auch zur Behandlung transgener Pflanzen eingesetzt werden. Dabei können im Zusammenwirken mit den durch Expression gebildeten Substanzen auch synergistische Effekte mit dem formulierten Wirkstoff, wie z.B. Imidacloprid, auftreten.

[0032] Die erfindungsgemäßen Formulierungen sowie die daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierungshilfsstoffen und/oder Pflanzenbehandlungsmitteln herstellbaren Formulierungen eignen sich hervorragend zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum. Sie gewährleisten die Freisetzung der aktiven Komponenten in der jeweils gewünschten Menge über einen längeren Zeitraum.

[0033] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb auch Verfahren zum Schutz von Pflanzen vor Schädlingen, indem man die Pflanzen und/oder ihre Umgebung mit einer erfindungsgemäßen Formulierung behandelt. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierung zum Schutz von Pflanzen vor Schädlingen.

[0034] Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*. Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*. Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp.. Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp.. Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*. Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*. Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Grylotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*. Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*. Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*. Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.. Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.. Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*. Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp. Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederiae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp. Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chryorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*. Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*. Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp. Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp. Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

[0035] Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

[0036] Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

[0037] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann die erfindungsgemäße Formulierung auf oder in den Boden bzw. alternative Kutursubstrate wie z.B. Torf, Einheitserde, Steinwolle, Nährlösungen, Bewässerungswasser etc., auf die Pflanzen (z.B. Blattapplikation) bzw. Pflanzenteile (z.B. Stammapplikation) oder auch auf das Saatgut der vorstehend genannten Pflanzen bzw. das entsprechende Pflanzgut aufgebracht werden.

[0038] Im Allgemeinen muss bei der Behandlung der Pflanzen darauf geachtet werden, dass die Menge des aufgetragenen erfindungsgemäßen Mittels und/oder weiterer Zusatzstoffe so gewählt wird, dass die Pflanze nicht geschädigt wird. Dies ist vor allem bei Wirkstoffen zu beachten, die in bestimmten Aufwandmengen phytotoxische Effekte zeigen können.

[0039] Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Formulierungen sowie an den daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierungsmitteln herstellbaren Zubereitungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen des Wirkstoffs im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha.

[0040] Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung basierend auf Imidacloprid und Propylencarbonat

[0041] Die in der folgenden Tabelle I angegebenen flüssigen Komponenten werden in beliebiger Reihenfolge unter Rühren bei Raumtemperatur miteinander vermischt, bis sich eine homogene Flüssigkeit ergibt. Feste Komponenten werden in der erhaltenen Mischung gelöst.

[0042] Man erhält so eine Formulierung der folgenden Zusammensetzung:

Tabelle I

Gew.-%	Komponente	Gehalt Wirkstoff in Gramm/Liter
17,1	Imidacloprid	200
2,5	Tristyrylphenol 54M Ethoxylate (Emulsogen TS54)	
1	VP/VA copolymer (Luviskol VA 64 der Fa. BASF)	
20	Propylencarbonat S (BASF)	
(auf 100 %)	DMSO	

Beispiel 2

Bestimmung der Bioverfügbarkeit (Penetration der Kutikula) des formulierten Wirkstoffs in Confidor SL200 (NMP-baltig) und einer analogen, erfindungsgemäßen Formulierung (enthaltend Propylencarbonat anstelle von NMP)

[0043] Die bekannte Formulierung „Confidor SL200“ enthaltend den Wirkstoff Imidacloprid und NMP wurde erfindungsgemäß dahingehend abgeändert, dass NMP durch Propylencarbonat ersetzt wurde (zur Zusammensetzung siehe Beispiel 1). Die beiden Formulierungen wurden miteinander verglichen. Betrachtet wurde die Penetration von Apfelblattkutikeln (Tabelle A).

Tabelle A

Formulierung	Imidacloprid Konzentration (g/l)	Penetration^{a*} nach 1 Tag (± SE)	Penetration^{a*} nach 2 Tagen (± SE)	Penetration^{a**} nach 5 Tagen (± SE)
Confidor SL200 (bekannt)	0.2	3.8 (± 0.5)	6.0 (± 0.8)	12.3 (± 1.5)
Confidor SL200 (erfindungs- gemäß)	0.2	5.9 (± 0.8)	9.2 (± 1.0)	16.9 (± 1.6)

^a Mittelwerte aus 18–20 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln;

* bei 20°C, 60%; **nach 96 Std. Temperaturerhöhung auf 30°C (bei 60%)

[0044] Der Einfluss von Additiven (seed oil derivatives) wie z.B. „Trend 90“ und „Mero“ wurde ebenfalls betrachtet (Tabelle B) und die bekannte mit der erfindungsgemäßen Formulierung von Imidacloprid verglichen.

Tabelle B

Adjuvant	Imidacloprid Konzentration (g/l)	Additiv Konzentration (g/l)	Penetration^{a*} nach 20 Std.	Penetra- tion^{**} nach 2 Tagen
Confidor SL200 (bekannt)	0.2	Trend 90 0.1	27	44
Confidor SL200 (erfindungs- gemäß)	0.2	Trend 90 0.1	33	58
Confidor SL200 (bekannt)	0.2	Mero ® 1	70	85
Confidor SL200 (erfindungs- gemäß)	0.2	Mero ® 1	76	96

^a Mittelwerte aus 4–6 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln;
* bei 20°C, 60%; **nach 27 Std. Temperaturerhöhung auf 30°C (bei 60%)

Beispiel 3

Wirkung einer erfindungsgemäßen Formulierung auf Basis von Imidacloprid und Propylencarbonat (zur Zusammensetzung siehe Beispiel 1)

Myzus persicae-Test

[0045] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung vermischt man 1 Gewichtsteil formulierte Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0046] Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Konzentration gespritzt.

[0047] Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

[0048] Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Formulierung des Erfindungsbeispiels überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik (Tabelle C):

Tabelle C

Myzus persicae-Test

Wirkstoff/Produkt	Konzentration in ppm	Abtötung in % nach 5 ^d
Confidor SL 200		
Propylencarbonat - haltig (erfindungsgemäß)	8	33
Confidor SL 200 NMP – haltig (bekannt)		
	8	10

Beispiel 4

Wirkung einer erfindungsgemäßen Formulierung auf Basis von Imidacloprid und Propylencarbonat (zur Zusammensetzung siehe Beispiel 1)

Plutella xylostella-Test (normal sensibel)

[0049] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung vermischt man 1 Gewichtsteil formulierte Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0050] Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*) werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Larven der Kohlmotte (*Plutella xylostella*) besetzt.

[0051] Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupe abgetötet wurde.

[0052] Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Formulierung des Erfindungsbeispiels überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik (Tabelle D):

Tabelle D

Plutella xylostella-Test (Sensibler Stamm)

Wirkstoff/Produkt	Konzentration in ppm	Abtötung in % nach 3 ^d
Confidor SL 200		
Propylencarbonat - haltig		
(erfindungsgemäß)	120	93

Confidor SL 200**NMP – haltig**

(bekannt)	120	57
-----------	------------	-----------

Beispiel 5

Wirkung einer erfindungsgemäßen Formulierung auf Basis von Imidacloprid und Propylencarbonat (zur Zusammensetzung siehe Beispiel 1)

Pflanzenverträglichkeit – Sojabohne

[0053] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung vermischt man 1 Gewichtsteil formulierte Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0054] Sojabohnenpflanzen (*Glycine max*) werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Konzentration tropfnass gespritzt.

[0055] Nach der gewünschten Zeit wird die Schädigung der Pflanze in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass die ganze Pflanze geschädigt wurde; 0 % bedeutet, dass keine Schäden sichtbar sind.

[0056] Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Formulierung des Erfindungsbeispiels überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik (Tabelle E):

Tabelle E

Sojabohne

Wirkstoff/Produkt	Konzentration in ppm	Schädigung in % nach 7 ^d
Confidor SL 200		
Propylencarbonat - haltig		
(erfindungsgemäß)	1000	0
Confidor SL 200		
NMP – haltig		
(bekannt)	1000	10

Patentansprüche

1. Eine Wirkstoffformulierung zur Verwendung im Pflanzenschutz, enthaltend zumindest

- a) einen Pflanzenschutzwirkstoff
- b) ein Lösungsmittel,
- c) Propylencarbonat, und
- d) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

2. Eine Wirkstoffformulierung gemäß Anspruch 1, enthaltend zumindest

- a) einen Pflanzenschutzwirkstoff
- b) ein Lösungsmittel,
- c) Propylencarbonat,
- d) einen Emulgator,
- e) ein Dispergiermittel, und
- f) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

3. Eine Wirkstoffformulierung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an

- a) Pflanzenschutzwirkstoff zwischen 0,1 und 40 Gew.-%,
 - b) Emulgator zwischen 0,5 und 30 Gew.-%,
 - c) Lösungsmittel zwischen 30 und 90 Gew.-%,
 - d) Propylencarbonat zwischen 10 und 50 Gew.-%, und
 - e) Dispergiermittel zwischen 0 und 10 Gew.-% liegt,
- wobei die Summe der Komponenten a) bis e) und gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe sich auf 100% summiert.

4. Eine Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pflanzenschutzwirkstoff die Verbindung Imidacloprid, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Pflanzenschutzwirkstoffen, enthält.

5. Eine Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pflanzenschutzwirkstoff zumindest eine der Verbindungen Clothianidin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Nitenpyram, Acetamiprid und Dinotefuran, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Pflanzenschutzwirkstoffen, enthält.

6. Eine Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Dispergiermittel ein Copolymer von Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylacetat enthält.

7. Eine Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Lösungsmittel Dimethylsulfoxid enthält.

8. Ein Verfahren zum Herstellen von Wirkstoffformulierungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) einen Pflanzenschutzwirkstoff in einem Gemisch aus einem oder mehreren Lösungsmitteln und Propylen-carbonat löst,
- b) einen oder mehrere Emulgatoren und ein oder mehrere Dispergiermittel unter Rühren zugibt, und
- c) die Mischung so lange weiterrührt, bis sich eine klare und homogene Lösung gebildet hat.

9. Verwendung einer Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Behandlung von Pflanzen.

10. Verfahren zur Erhöhung der Wirksamkeit eines Pflanzenschutzwirkstoffs oder einer Kombination von Pflanzenschutzwirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man den Pflanzenschutzwirkstoff in einer Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 formuliert.

11. Verfahren zum Schutz von Pflanzen vor Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pflanzen und/oder ihren Lebensraum mit einer Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 behandelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen